

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ

На правах рукопису

МІНЬКО

Сергій Степанович

РАДИКАЛЬНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ НА МІЖФАЗНІЙ ПОВЕРХНІ

РІДИНА - ТВЕРДЕ ТІЛО

02.00.06 - хімія високомолекулярних сполук

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня

доктора хімічних наук



Львів - 1993



00814168 (S)

Робота виконана у відділенні фізико-хімії та технології горючих
копалин Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Пісаржевського
АН України

Ab 27.380

Наукові консультанти:

доктор хімічних наук, професор, академік АН України Р.В.Кучер

доктор хімічних наук, професор С.А.Воронов

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор Брик М.Т.

доктор хімічних наук, професор Матковський П.Є.

доктор хімічних наук, професор Ковальчук Є.П.

Провідна установа: Інститут хімічної фізики РАН, м. Москва

Захист відбудеться "7" ЧЕРВНЯ 1993 р. о 15⁰⁰
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 068.36.05
при Львівському політехнічному інституті за адресою:
290646, Львів 13, пл. Св.Іра 3/4, аудиторія 339

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці
Львівського політехнічного інституту (вул.Професорська,1)

Автореферат розісланий "6" травня 1993 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради,
доктор хімічних наук, професор

Федорова В.О

7

Загальна характеристика роботи

Актуальність роботи. Радикальна полімеризація на міжфазній поверхні рідина-тверде тіло широко розповсюджена в різних технологіях, як спеціально організований процес для синтезу адсорбентів; мікрокапсулювання (в більшості випадків пігментів); модифікація поверхні різних полімерних матеріалів - волокон, мембран; затвердження наповнених олігомерних і мономерних композицій, в тому числі наповнених і пігментованих лакофарбових виробів та клеїв; має також місце, як небажане побічне явище: наростання полімеру на стінках реакторів або ректифікаційних колон і т.п.

Радикальна полімеризація на міжфазній поверхні відноситься до складних гетерогенних процесів. Це пояснює той факт, що не дивлячись на велику кількість робіт в даній галузі, цілісної картини процесу не існує, а його практичне використання базується на емпіричному підході. Синтез полімерних плівок на поверхні твердого тіла для таких сучасних технологій, як мікроелектроніка, мембранна технологія, а також створення нових поколінь клеїв, композитів, магнітних дисперсій і т.п., вимагає більш глибокого розуміння явищ, які охоплюються поняттям радикальна полімеризація на міжфазній поверхні. До таких явищ відносяться адсорбція полімерів, хімічні реакції адсорбованих макромолекул, хімічні реакції з участю поверхневих шарів твердого тіла, процеси масопереносу та інш. Вивчення власне полімеризації на міжфазній поверхні неможливе без вивчення вищеперерахованих явищ та процесів, що для кожного з цих процесів є також актуальною задачею. Зокрема, проблема адсорбції полімерів залишається предметом численних досліджень, що мають значення для вирішення широкого кола прикладних задач (модифікація поверхні, стабілізація дисперсій, мікроелектроніка, медицина). Проблема реакційної здатності в адсорбційному шарі тісно пов'язана з проблемою синтезу на полімерних носіях. Дослідження впливу процесів масопереносу на дифузійно лімітовані стадії полімеризації є актуальною проблемою не тільки для полімеризації у міжфазному шарі, але й для класичної радикальної полімеризації. Вся сукупність згаданих вище явищ об'єднується більш загальною та фундаментальною проблемою, яку

коротко можна сформулювати так: макромолекула на границі розділу фаз - синтез, конформація, реакційна здатність.

Дана робота виконана по плану НДР АН України по темам 01870084684 "Пероксидна модифікація полімерних колоїдних систем з метою створення композиційних матеріалів" та 01910023928 "Розробка полімеризаційних методів формування полімерних покриттів на поверхні твердого тіла".

Мета роботи - встановити на кількісному рівні закономірності протікання радикальної полімеризації на міжфазній поверхні рідина - тверде тіло та розробити наукові основи цього процесу.

Наукова новизна. Встановлено, що реакційна здатність адсорбованої макромолекули визначається функцією розподілу сегментів по реакційній здатності та інтенсивністю протікання процесів релаксації. Поверхня твердого тіла суттєво впливає на мономолекулярну реакцію термолізу в міжфазному шарі; при цьому має місце компенсаційний ефект. Для реакції за участю адсорбованого полімеру характерна неарреніусівська неекспоненціальна кінетика. Константа швидкості реакції термолізу полімерного пероксиду у адсорбційному шарі залежить від ступеня заповнення поверхні полімером. Для опису кінетики процесу запропоновано просту кінетичну модель, що дозволяє вирішити кінетичні задачі з використанням параметра, відомого в літературі, як частка зв'язаних з поверхнею сегментів.

Виявлено явище гетерогенного інгібування радикальної полімеризації рядом неорганічних матеріалів. На кількісному рівні досліджена гетерогенноінгібована полімеризація. Запропонована модель цього процесу. По даним експерименту розраховані параметри гетерогенного інгібітора: поверхнева густина центрів інгібування та ймовірність обриву на стінці.

Виявлені нові аспекти протікання реакції обриву кінетичного ланцюга у наповненому полімеризаті, що зумовлює такі ефекти, як прискорення полімеризації в присутності ультрадисперсних наповнювачів та прискорення полімеризації на поверхні твердого тіла в присутності гетерогенного інгібітора. Показано, що обрив ланцюга при утворенні "зв'язаних" та "незв'язаних" з поверхнею радикалів відбувається при їх взаємодії, аналогічно полімеризації в розчині, та описується квадратичним кінетичним законом. У випадку утворення тільки "незв'язаних" радикалів обрив

відбувається за рахунок реакції передачі ланцюга.

Запропонований кінетичний метод дослідження будови адсорбційних шарів полімерів та полімерних плівок на поверхні твердого тіла, оснований на зондуванні вільними радикалами полімерного покриття на поверхні гетерогенного інгібітора.

Показано, що відхилення експериментальних даних при дослідженні адсорбції полімерів від класичних закономірностей часто можна пояснити явищем концентрування розчину полімера за рахунок існування пор в агрегатах частинок адсорбента недоступних для макромолекул за геометричними міркуваннями.

Показані можливості та переваги адсорбційного методу іммобілізації функціональних груп на поверхні твердого тіла за допомогою полімерного носія. Сформульовані принципи визначення оптимальної молекулярної маси полімерного модифікатора.

Виявлено явище полімеризаційного диспергування - самодиспергування агрегатів частинок дисперсного матеріалу в процесі полімеризаційного інкапсулювання.

За допомогою електронномікроскопічних досліджень одержані нові експериментальні характеристики полімерних плівок, прищеплених до поверхні твердого тіла: товщина, надмолекулярна структура, пористість, ступінь однорідності покриття поверхні.

Практичне значення. В результаті узагальнення та аналізу розроблених теоретичних положень вироблені практичні рекомендації для здійснення процесів модифікації (апретування) поверхні матеріалів різної природи адсорбційними та полімеризаційними методами. Розроблені методи одержання модифікованих дисперсних матеріалів (наповнювачів, пігментів, волокон).

Розроблено ряд нових полімерних композиційних матеріалів, деякі з них вже впроваджено у виробництво. Зокрема, на НВО "Карат" (концерн "Електрон") впроваджені у серійне виробництво (500 кг/рік) теплопровідний клей швидкого затвердження УПЛ-3 (розробка сумісно з Львівським політехнічним інститутом), що дозволило замінити аналогічний матеріал фірми "Ероху Technology Inc." (США); модифіковані наповнювачі та пігменти для захисної фотополімеризаційної композиції ФКС-3-5 (5 т/рік) та сіткографічної композиції для маркування ФКС-М (1 т/рік), що дозволило замінити у виробництві відповідні матеріали XV-12 та K-4105 фірми "Coating secting production" (Великобританія).

Апробація роботи. Основні матеріали дисертації доповідались (опубліковані в матеріалах конференцій) на Українських республіканських конференціях: по композиційних матеріалах (Виноградово, 1985), по органічній хімії (Ужгород, 1986), по високомолекулярних сполуках (Київ, 1988, Рубіжне, 1991); на Всесоюзних конференціях та семінарах (СРСР): по хімії органічних пероксидів (Ленінград, 1985), по окисленню органічних сполук в рідкій фазі (м. Львів, 1986), по кінетиці радикальних реакцій в рідкій фазі (Горький, 1987), по механохімії міжфазних явищ в композиційних матеріалах (Львів, 1987), на XIV Менделєєвському з'їзді (Алма-Ата, 1989), по кінетиці та механізмі хімічних реакцій у твердому тілі (Мінськ, 1992); на міжнародних конференціях та симпозиумах: IUPAC по макромолекулярній хімії (Мерзебург, 1987, Монреаль, 1989), по полімерах (Варна, 1969), по хеметрії та кореляційному аналізу (Брно, 1990), по композиційних матеріалах (Москва, 1991), по конденсованій речовині (Львів, 1993).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи викладені в 46 публікаціях, в тому числі 10 авторських свідотствах СРСР.

Структура і об'єм роботи. Дисертація складається з вступу, восьми розділів, висновків, заключення, списку цитованої літератури та двох додатків. В першому розділі поданий аналіз кількісних даних, що містяться в літературі з питань кінетики та механізму радикальної полімеризації на міжфазній поверхні. В другому розділі перераховані об'єкти дослідження та методи експерименту. Третій розділ присвячений результатам дослідження адсорбції полімерів на дисперсних адсорбентах. В четвертому розділі викладені способи іммобілізації функціональних груп на поверхні твердого тіла, що базуються на закономірностях адсорбції полімерів. П'ятий розділ присвячений дослідженню кінетики полімеризації, інгібованої поверхнею твердого тіла. В шостому розділі розглянута проблема реакційної здатності адсорбованої макромолекули та її взаємозв'язок з будовою адсорбційного шару. Сьомий розділ присвячений реакціям обриву ланцюга в наповненому полімеризаті. У восьмому розділі подані результати дослідження властивостей полімерних плівок, синтезованих на поверхні твердого тіла та описане явище полімеризаційного диспергування. Також розглянуті деякі практичні аспекти досліджених явищ.

Робота викладена на 254 сторінках друкованого тексту, містить

45 таблиць, 66 рисунків. Бібліографічний список містить 211 найменувань.

ЗМІСТ РОБОТИ

1. Гетерогенна радикальна полімеризація (аналіз літературних даних)

Аналіз літературних даних в галузі гетерогенної радикальної полімеризації дозволяє виділити дві основних риси, характерні для всього різноманіття процесів, що відносяться до цієї галузі науки: 1) різка зміна реакційної здатності інгредієнтів у міфазних шарах; 2) суттєвий вплив процесів масопереносу на полімеризацію. Найбільш повно ці явища знайшли відображення у дослідженнях емульсійної полімеризації.

Значно менше досліджень проведено в галузі полімеризації на поверхні твердого тіла. Досягнення цього напрямку досить повно висвітлені в роботах: Брика М.Т. "Полімеризація на твердой поверхності неорганических веществ" (1981), Іванчева С.С. "Реакции в полимерных системах" (1987), Брука М.А., Павлова С.А. "Полімеризація на поверхностях твердых тел" (1990) и Ковальчука С.П., Аксиментьовой С.І., Томілова А.П. "Електросинтез полимеров на поверхности металлов" (1991).

Тим не менше, різноманітність прояву даного процесу зумовлює велику кількість питань, розгляд яких ще не знайшов відображення в літературі або має лише описовий, на якісному рівні, характер.

2. Методики експериментальних досліджень

В експериментальних дослідженнях використовували такі вінілові мономери: акрилову кислоту (АК), метакрилову кислоту (МАК), стирол (Ст), бутілакрилат (БА); також пероксидний мономер 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-ін (ПМ):

$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)(OC(CH_3)_3)-CO-C(CH_3)_2$ (наданий кафедрою органічної хімії Львівського політехнічного інституту).

Пероксидні співполімери - полімерні ініціатори - співполімери ПМ з малеїновим ангідридом (ПМ-МА, 0,508:0,492), акриловою (ПМ-АК, 0,635:0,365) та метакриловою кислотами (ПМ-МАК, 0,211:0,789)

синтезовані методом радикальної полімеризації в розчині за методикою розробленою у Львівському політехнічному інституті. Перераховані співполімери синтезували також з хромофорною міткою - ланками мономеру-барвника 1-метакрилоїл-аміно-2-хлор-4-(п-толил)-аміноантрахінону (МК) (наданого кафедрою технології біологічно-активних сполук та барвників Львівського політехнічного інституту). У зв'язку з низьким вмістом МК у складі співполімерів (0,2 % моль) молекулярні характеристики міченого та неміченого співполімерів близькі.

Співполімери ПМ-МА використовували також у гідролізованій формі (ПМ-КМК) з різним ступенем нейтралізації лугом (α).

Співполімери стиролу і малеїнового ангідриду (Ст-МА, 1:1) синтезовані у розчині. Зразки цих співполімерів з різною молекулярною масою надані Інститутом фізико-органічної хімії та вуглехімії АН України.

Адсорбенти і наповнювачі: діоксид титану рутильної модифікації ТУ 48-5-200-79); оксид кремнію (мелений в шаровому млині кварцевий пісок Вольського родовища, ГОСТ 6139-78), аеросил марки А-175 (Калуський концерн "Хлорвініл"), карбонат кальцію кваліфікації "ХЧ", діоксид титану реактивний "ХЧ"- τ_1 ; O_2 R і пігментний (промисловий зразок марки РО-2)- τ_1 ; O_2 P; оксид цинку реактивний ZnO R і пігментний (промисловий зразок ГОСТ 202-84)- ZnO P; оксид алюмінію (глинозем кваліфікації "ХЧ").

3. Адсорбція полімерів

Дослідження адсорбції полімерів мали дві основних мети. По-перше, дослідження адсорбції як явища, що впливає на механізм полімеризації і, по-друге, - способу цілеспрямованої функціоналізації поверхні твердого тіла. В зв'язку з цим, як об'єкти дослідження були обрані співполімери ПМ-МА та Ст-МА.

Закономірності адсорбції досліджених співполімерів на поверхні неорганічних матеріалів в основному вкладаються в рамки класичних уявлень про цей процес. Основна кількість полімеру адсорбується протягом декількох хвилин. Адсорбційна рівновага практично повністю встановлюється протягом 1 години. Ізотерми адсорбції у більшості випадків відносяться до ізотерм ленгмюрівського типу. Температурна залежність адсорбції

виражена слабо. Величина адсорбції для всіх досліджених об'єктів не залежить від природи поверхні адсорбенту, а визначається в основному термодинамічною якістю розчинника, що добре узгоджується з модельними уявленнями.

Співставлення одержаних ізотерм адсорбції - десорбції з дослідженнями процесів обміну мічених та немічених макромолекул в розчині і в адсорбційному шарі характеризує адсорбцію в досліджених системах як квазінеобернений (відносно розчинника) та рівноважний процес.

Дослідження сумісної адсорбції з цілим рядом полімерів та ПАР показали, що співполімери МА є сорбційно активними адсорбатами та успішно конкурують з великим класом сполук при адсорбції на адсорбентах різної природи.

Найбільше зацікавлення викликають результати дослідження адсорбції на високодисперсних адсорбентах по двох причинах. По-перше, це об'єкти, що мають практичне значення. По-друге, більшість досліджень в галузі адсорбції полімерів виконано саме для такого типу адсорбентів (аеросил, сажа, сілікагель та інш.).

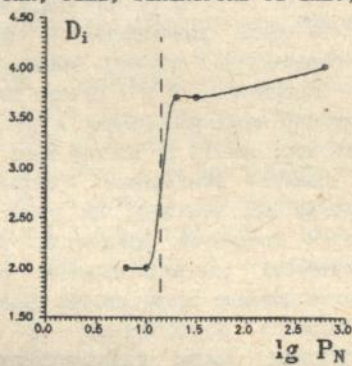
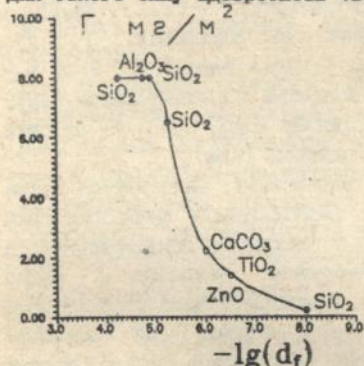


Рис.1. Залежність граничної величини адсорбції ПМ-МА (пропанол-2, 293 К) від середнього діаметру частинок адсорбенту.

Рис.2. Залежність величини фрактальної розмірності поверхні адсорбента (D_1) від логарифму ступеня полімеризації для адсорбції Ст-МА на ZnO (1,4-діоксан, 293 К).

В роботі показано, що величина адсорбції полімерів на ультрадисперсних адсорбентах залежить від розміру частинок адсорбента, починаючи з частинок, діаметр яких нижче 5 мкм

(рис.1). Це пов'язано, з однієї сторони, з агрегацією частинок адсорбенту - в агрегатах формуються пори, в які не можуть проникнути молекули адсорбату за геометричними міркуваннями, з другої сторони, з полімерною природою адсорбату - "великі" полімерні молекули значно більш чутливі до розміру пор. Таким чином, для системи полімер - ультрадисперсний матеріал необхідно ввести поняття ефективної поверхні - тобто поверхні, доступної для адсорбції. Альтернативний підхід полягає в використанні фрактальної розмірності поверхні адсорбента. Для частинок, діаметр яких вище 5 мкм, поверхня адсорбенту двумірна. Для частинок меншого розміру, фрактальна розмірність наближається до 2,5.

Такий підхід до адсорбції на високодисперсних адсорбентах може бути використано для пояснення молекулярно-масової залежності величини адсорбції полімеру (рис.2) та причин появи екстремумів на ізотермах. Останнє пов'язано з концентруванням полімеру в розчині в результаті проникнення розчинника в недоступні для полімера пори. Рівняння матеріального балансу для даного випадку може бути записано у вигляді:

$$G^0(c^0 - c^{ad})/m_p = a^s - c^{ad}(G^s + \rho v), \quad (3.1)$$

де: G^0 - маса розчинника в розчині до адсорбції, г; c^0 , c^{ad} - концентрації розчину полімера до і після адсорбції, г/г; m_p - маса адсорбента, г; a^s - питома маса полімера в адсорбційному шарі; G^s - питома маса розчинника в адсорбційному шарі, г/г; v - питомий об'єм пор, $\text{см}^3/\text{г}$; ρ - питома вага розчинника, $\text{г}/\text{см}^3$.

Поняття ефективної поверхні адсорбенту виявляється дуже важливим при розгляді як процесів іммобілізації функціональних груп з допомогою полімерів, так і процесів полімеризації в присутності ультрадисперсних наповнювачів. Виходячи з цього поняття можливо сформулювати принцип оптимальної молекулярної маси полімерного модифікатора. З однієї сторони, він обмежена виконанням умови квазінеоберненості адсорбції, а з другої сторони - ефективною питомою поверхнею адсорбента для полімера з даною молекулярною вагою. Найбільш оптимальним виявилось використання олігомерів з молекулярною вагою порядку 2000-5000. Експериментальна перевірка рівняння (1) підтвердила коректність принципу оптимальної молекулярної маси.

Другий принцип, який базується на понятті ефективної поверхні, полягає в тому, що тільки полімеризаційний метод інкапсулювання

5. Гетерогенноінгібована полімеризація

При дослідженні полімеризації стиролу в присутності великого кола неорганічних речовин (оксидів та солей) виявлено, що практично всі вони знижують швидкість термічної полімеризації стиролу. Оксиди цинку і титану проявляють властивості сильних інгібіторів. Показано, що інгібуючі властивості наповнювачів викликані не розчиненими домішками, а наявністю інгібуючих центрів на поверхні твердого тіла.

Інгібуючі властивості наповнювачів можуть бути суттєво послаблені в результаті їх попередньої обробки вільними радикалами, що утворюються при термолізі пероксидів. Інгібуючі центри на поверхні також екрануються при адсорбції полімера. Особливо ефективним є використання більш адсорбційноактивного полімера (наприклад Ст-МА), ніж той, що утворюється при полімеризації (полістирол).

Для проведення кінетичних досліджень з різними концентраціями гетерогенного інгібітора в системі готували суміші z_{00} з інертним наповнювачем. В серії дослідів, результати яких подані на рис.3, знайдена залежність швидкості полімеризації та тривалості індукційного періоду від концентрації z_{00} в суміші з інертним наповнювачем. При співвідношенні наповнювачів 1:1 спостерігається перегин на кривій залежності початкової швидкості полімеризації від концентрації інгібітора. При цьому ж співвідношенні індукційний період дорівнює 0.

Для ефективних інгібіторів коефіцієнт інгібування полімеризації $\gamma < 0,1$, а період індукції визначається з рівняння $t_1 = (X)/W_1$. Точці перегику на кінетичній кривій відповідає висока ступінь конверсії інгібітора (99,9%). В даному випадку величина $\gamma = 10^{-3}$, але перегин спостерігається при відносно високій концентрації інгібітора і крива залежності t_1 від концентрації z_{00} не виходить з початку координат. Таким чином, ми маємо справу з сильним інгібітором, кінетика полімеризації в присутності якого не описується залежностями, характерними для гомогенноінгібованої полімеризації. Отримані результати пояснюються за допомогою таких уявлень.

Система мономер-наповнювач розглядається як пористий матеріал, який можна охарактеризувати діаметром кола, вписаного в

порожнину між частинками наповнювача (d_1). Зокрема, для довільної упаковки монодисперсних частинок з діаметром d_2 характерна об'ємна доля пор $0,40$ і $d_1 = 0,53 d_2$. В загальному випадку діаметр мікрореактора $d_r = \psi d_2$, де ψ - коефіцієнт, що залежить від характеру упаковки частинок та їх форми (в більшості систем $\psi = 0,1-0,8$). Радіус реактора можливо також оцінити за відомою поверхнею частинок. Еквівалентним реактором будемо вважати сферичний реактор з тим же співвідношенням поверхні до об'єму, що й в даній наповненій системі. Для сфери $s/v = 3/r$. Для наповненої системи $s/v = \psi s_p \rho_p / (1-\psi)$. Зрівнявши ці вирази, для розміру еквівалентного реактора отримаємо співвідношення:

$$r_r = 3(1-\psi) / (s_p \rho_p \psi) 10^{-6} \quad (4.1)$$

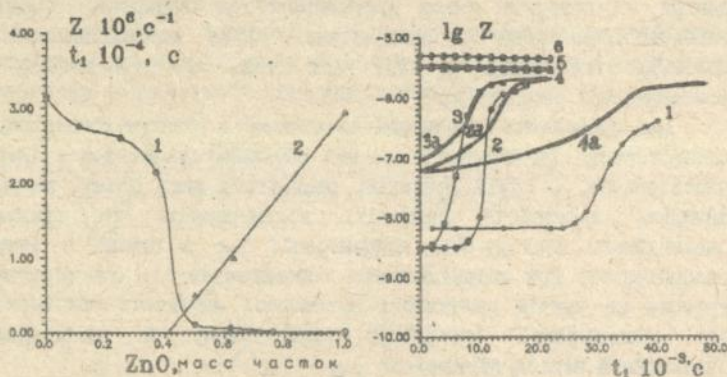


Рис.3. Залежність нормованої швидкості полімеризації Z-1 та періоду індукції t_2 -2 від концентрації ZnO_p в суміші з інертним наповнювачем.

Рис.4. Кінетичні криві полімеризації стиролу (363 K), наповненого сумішшю ZnO з інертним наповнювачем при вмісті оксиду цинка в суміші 1-100%, 2-51%, 3-37%, 4-12%, 5-0. 1a,2a,3a-відповідні розрахункові криві за рівнянням 4.10.

Розглянемо сферичний реактор з нанесеним на його стінки інгібітором. Поблизу стінок існує шар, в якому практично всі радикали гинуть на стінці. Товщина цього шару x визначається з таких міркувань. При неінгібованій полімеризації з квадратичним

обривом ланцюгу в об'ємі час життя кінетичного ланцюгу дорівнює $t_1 = (W_1 k_t)^{-0,5}$. На стінці загинуть тільки радикали, які досягнуть її за час, менший або рівний t_1 . Характеристичний час дифузії дорівнює $t_D = x^2/6D$. Товщина шару x визначається з умови $\mu^{-1} t_D \leq t_1$, де μ - поправочний коефіцієнт, який дозволяє врахувати те, що не кожне зіткнення радикала з поверхнею частинки інгібітора приводить до обриву ланцюгу. Таким чином, для товщини інгібованого шару отримаємо рівняння:

$$x_0 = (6\mu_0 D)^{0,5} / (W_1 k_t)^{0,25}. \quad (4.2)$$

Для оцінки нижньої границі x можливе використання величини D_p для полімеру з тією ж середньою молекулярною масою, що і у радикалів в умовах квадратичного обриву ланцюга.

Якщо радіус еквівалентного реактору менший за товщину інгібованого шару, то полімеризація в наповненій системі буде інгібована обривом ланцюга на стінці (поверхні наповнювача). З рівняння (4.2) можливо отримати вираз для критичного розміру наповнювача d_f^c :

$$d_f^c = 2 \phi^{-1} (6\mu_0 D_p)^{0,5} / (W_1 k_t)^{0,25}, \quad (4.3)$$

або критичного розміру питомої поверхні s_f^c :

$$s_f^c = 3/2 (1-\phi) (W_1 k_t)^{0,25} / (s_f \phi (6\mu_0 D_p)^{0,5})$$

В системі з граничним наповненням полімеризація буде інгібованою, якщо діаметр частинок наповнювача $d_f > d_f^c$, а при $d_f < d_f^c$ інгібування буде лише частковим в шарах, що безпосередньо прилягають до частинок наповнювача. Зробимо чисельні оцінки. Поклавши $D_p = 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, $k_p = 5 \cdot 10^2 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$, $W_1 = 10^{-8} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$, $[M] = 4 \text{ моль}/\text{л}$ при $\mu = 1$ отримаємо $d_f^c = 30 \text{ мкм}$.

Розглянемо далі кінетику полімеризації в наповненій системі з інгібуванням на стінці. З літератури відомо, що ефективна константа швидкості реакції обриву ланцюга k_d в сферичному реакторі з дифузійним режимом дорівнює:

$$k_d = 15D/r_r^2. \quad (4.5)$$

Використовуючи подані вище міркування відносно коефіцієнта μ введемо його в це рівняння: $k_d = 15D \mu / r_r^2$. (4.6)

З рівняння квазістаціонарності по макрорадикалах R^{\cdot} :

$$\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} = W_1 - k_d [R^{\cdot}] = 0,$$

отримаємо вираз для початкової швидкості полімеризації:

$$W/[M_0] = (k_p/k_d)W_1 = k_p W_1 r^2 / 15D \mu_0 \quad (4.7)$$

Очевидно, що з глибиною протікання процесу, ймовірність обриву ланцюга на стінці буде падати із-за зменшення кількості інгібуєчих центрів: $\mu = \mu_0 n_t / n_0$.

Швидкість гибелі інгібуєчих центрів в умовах повністю інгібованого процесу буде дорівнювати швидкості реакції ініціювання:

$$-\frac{d n_t}{d t} = \alpha W_1, \text{ моль}/(\text{м}^2 \text{ с})$$

де $\alpha = 10^3 r_r / 3$ ($\text{л}/\text{м}^2$) - розмірний множник, що дозволяє перейти від об'ємної до поверхневої швидкості процесу. Біжуча поверхнева густина інгібуєчих центрів буде визначатись рівнянням: $n_t = n_0 - \alpha W_1 t$, і відповідно біжуча величина μ - виразом:

$$\mu = \mu_0 (1 - \alpha W_1 t / n_0).$$

Підставлення цієї величини в рівняння (4.7) дає вираз для біжучої швидкості полімеризації в режимі повного інгібування:

$$W/[M_0] = k_p W_1 r^2 / 15D \mu_0 (1 - \alpha W_1 t / n_0) \quad (4.8)$$

та біжучої товщини інгібованого шару:

$$x = x_0 (1 - \alpha W_1 t / n_0)^{0.5} \quad (4.9)$$

де x_0 - початкова товщина інгібованого шару, що визначається рівнянням (4.2).

Товщина інгібованого шару падає з часом до критичного моменту, коли при $t = t_1$ x стає рівним r_r . При подальшому зменшенні виникають мікрооб'єми, в яких відбувається неінгібована полімеризація. Базуючись на цих міркуваннях, можливо записати рівняння для швидкості полімеризації в системі:

$$W = \beta W_1 + (1 - \beta) W_2, \quad (4.10)$$

де $\beta = (r_r - x)^3 / r_r^3$ - об'ємна доля неінгібованих мікрооб'ємів, $W_1/[M] = (k_p/k_t^{0.5})W_1^{0.5}$, W_2 - швидкість полімеризації в інгібованому шарі, що визначається рівнянням (4.8).

Час t_1 можливо вирахувати з рівняння (4.9), поклавши $x = r_r$:

$$t_1 = n_0 [1 - (r_r/x_0)^2] / \alpha W_1$$

Другий критичний момент настає, коли інгібуєчі центри витрачаються повністю, і швидкість полімеризації наближається до рівня неінгібованого процесу. При цьому $x = 0$ і $t_2 = n_0 / \alpha W_1$.

Таким чином, визначивши t_1 і t_2 , можливо оцінити основні характеристики гетерогенного інгібітора:

$$n_0 = \alpha W_1 t_2 \quad (4.11)$$

та ймовірність обриву ланцюга (з врахуванням рівняння (4.2)):

$$H_0 = \frac{r_r^2 (W_1 k_t)^{0,5}}{6 D_p (1 - t_1/t_2)} \quad (4.12)$$

Отримані рівняння були використані для визначення параметрів, що характеризують інгібуючі властивості наповнювачів. Із експериментальних залежностей $\lg (W/[M])$ від t для полімеризації стиролу, наповненого оксидом цинку та його сумішами з інертним наповнювачем (рис.4), а також наповненого немодифікованим діоксидом титану, визначені t_1 і t_2 . В табл.1 подані характеристики досліджених гетерогенних інгібіторів та їх сумішей з інертним наповнювачем.

Таблиця I.

Параметри гетерогенних інгібіторів

Гетерогенний інгібітор	ϕ	r_r , МГМ	$t \cdot 10^{-3}$, с		$\frac{r_r}{x_0}$	x_0 , МГМ	H_0	$n_0 \cdot 10^6$, $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2}$	$s_i \cdot 10^{-3}$, А	$\sigma \cdot 10^{-3}$, А
			t_1	t_2						
ZnO	0,14	2,2	27,8	31,5	0,34	6,4	0,2	1,7	9,7	1,7
62% ZnO + 38% TiO ₂	0,15	1,2	9,6	11,0	0,36	3,4	0,05	0,33	50,5	2,4
51% ZnO + 49% TiO ₂	0,16	1,0	5,4	6,8	0,45	2,3	0,02	0,18	94,3	2,1
TiO ₂	0,17	0,7	4,1	5,7	0,52	1,4	0,01	0,10	162	1,7

6. Реакційна здатність адсорбованої макромолекули та реакція ініціювання іммобілізованим полімерним ініціатором

Важливим аспектом проблеми реакційної здатності адсорбованої макромолекули є встановлення взаємозв'язку між реакційною здатністю та будовою адсорбційного шару.

Дослідження будови адсорбційних шарів полімерів проводилося методами змочування та кінетичним методом зондування. Перший метод

базується на відомому рівнянні Кассье-Бакстера, а другий - на розробленій нами моделі гетерогенної інгібованої полімеризації. Сутність його полягає в наступному. Проводять адсорбцію полімера на поверхні дисперсного гетерогенного інгібітора. Потім досліджують кінетику полімеризації мономера гранично наповненого цим матеріалом. Кінетика в даному випадку відбиває процес взаємодії макрорадикалів, що ростуть із стінок, покритих адсорбційним шаром полімеру. В результаті цих досліджень отримана наступна модель.

При низьких ступенях заповнення ($\theta < 0,005$) на поверхні адсорбенту знаходяться витягнуті полімерні ланцюги. Товщина шару визначається розмірами мономерної ланки. Із збільшенням кількості адсорбованого полімеру ($0,005 < \theta < 0,05$) за рахунок конкуренції сегментів макромолекул за адсорбційні центри, відбувається перехід від "плоскої" до "петлевої" адсорбції і розміри макромолекул наближаються до розмірів недеформованого клубка. Товщина адсорбційного шару визначається значенням середньоквадратичного радіусу макромолекули. При подальшому збільшенні кількості адсорбованого полімеру ($\theta > 0,05$) відбувається його витягування вздовж осі, направленої по нормалі до поверхні адсорбенту. Зміни у властивостях адсорбційних шарів при $\theta = 0,005$ відбуваються в дуже вузькому інтервалі значень θ , що дозволяє допустити наявність критичного конформаційного переходу.

В подальших дослідженнях був встановлений зв'язок між будовою адсорбційного шару та реакційною здатністю адсорбованої макромолекули (співполімерів ПМ-МА). В роботі калориметричним методом вимірювали швидкість розкладу поліпероксиду, швидкість реакції ініціювання в стиролі методом інгібіторів та швидкість полімеризації стиролу, ініційованої адсорбованим ПМ-МА.

В основу побудови кінетичної моделі лягли наступні експериментальні факти.

На рис.5а подана залежність швидкості реакції ініціювання полімеризації стиролу від концентрації ПМ-МА на поверхні $\tau:O_2$, а на рис.5б - відповідна до неї залежність для константи швидкості реакції ініціювання, яка розрахована по рівнянню: $W_1 = k_i [I]$. Для порівняння на цих же малюнках подані відповідні залежності для дикумілпероксиду (ДКП), коли полімеризат був наповнений $\tau:O_2$, модифікованого Ст-МА. Бачимо, що залежність швидкості ініціювання

від концентрації іммобілізованого полімерного ініціатора значно відхиляється від класичної, що еквівалентно зменшенню константи швидкості реакції ініціювання із збільшенням θ

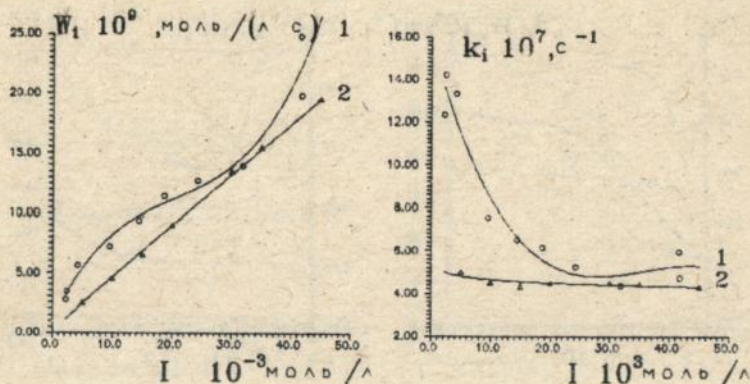


Рис.5. Залежність швидкості реакції ініціювання (метод інігіторів) - (а) і константи швидкості цієї реакції - (б) від кількості ПМ-МА на поверхні $\tau;O_2$ -1 (концентрація ланок ПМ розрахована на об'єм розчину мономера) і концентрації дикумілпероксиду в розчині - 2.

На рис.6а та рис.6б подані залежності швидкості полімеризації від концентрації ініціатора - ПМ-МА на поверхні $\tau;O_2$ та відповідна залежність для константи швидкості реакції ініціювання, розрахована по рівнянню для швидкості полімеризації.

Кінетика полімеризації в системі стирол- $\tau;O_2$, ініційованої ДКП, описується класичними залежностями. Відповідно, "аномальні" кінетичні залежності у випадку $\tau;O_2$ з адсорбованим ПМ-МА обумовлені тільки особливостями процесу в присутності іммобілізованого полімерного ініціатора. Важливо підкреслити, що відмічені закономірності пов'язані саме з реакцією ініціювання, а не росту або обриву ланцюга, так як експериментально доведено протікання реакції обриву по квадратичному закону з співвідношенням констант росту і обриву відповідним до процесу в розчині.

На рис.7 подані експериментальні залежності швидкості реакції ініціювання від часу полімеризації (криві 1,3) та розрахункові

криві (2,4), одержані з умови протікання реакції ініціювання, як реакції першого порядку по концентрації ініціатора. Як видно з наведених даних, має місце значне відхилення кінетики реакції ініціювання від експоненціальної залежності.

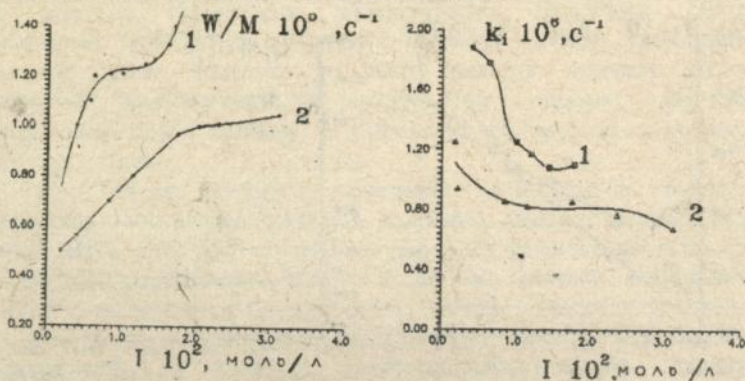


Рис.6. Залежність швидкості полімеризації стиролу - (а) та константи швидкості реакції ініціювання - (б) від концентрації ПМ-МА на TiO_2 для зразків ПМ-МА з різною молекулярною масою: 1- $M_n=2500$; 2- $M_n=4000$.

На рис.8 подані залежності константи швидкості реакції термолізу пероксидних фрагментів співполімера ПМ-МА на поверхні TiO_2 в присутності та у відсутності розчинника. З поданих результатів звертає на себе увагу залежність константи швидкості реакції термолізу пероксидних фрагментів ПМ-МА від конверсії для процесу, що протікає без розчинника при 393 К (аналогічна залежність отримана для 383К та 403К). Спостерігається зменшення константи аж до 50% конверсії, а потім криві виходять на стаціонарну ділянку. Константи для термолізу адсорбованого ПМ-МА значно вищі, ніж у розчині (табл.2).

Температурні залежності константи швидкості реакції ініціювання полімеризації стиролу адсорбованими на поверхні діоксиду титану співполімерами ПМ-МА, ПМ-АК, ПМ-МАК, виміряні методом інгібіторів, не спрямляються в арреніусівських координатах. Значення ефективних енергій активації при 363К, розраховані як $E_a = -\partial \ln k_1 / \partial (1/T)$, та відповідні значення k_1 подані в

табл.3. При ініціюванні одним й тим же самим пероксидним фрагментом k_1 залежить від складу співполімеру та умов його формування, тобто від будови адсорбційного шару.

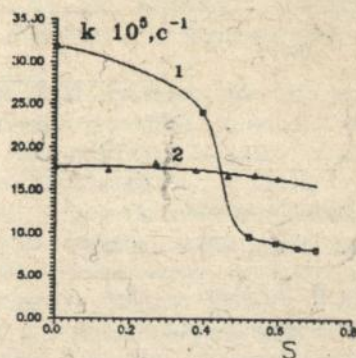
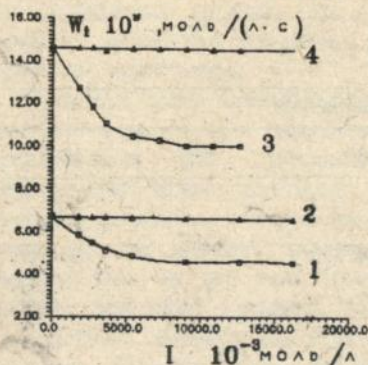


Рис.7. Залежність швидкості реакції ініціювання адсорбованим на поверхні γO_2 співполімером ПМ-МА від часу при різних ступенях заповнення поверхні полімером 1,2 - $\Gamma/\Gamma_{\infty}=0,4$; 3,4 - $\Gamma/\Gamma_{\infty}=1$; 1,3 - експериментальні криві; 2,4 - розрахункові криві.

Рис.8. Залежність константи швидкості реакції термолізу ПМ-МА на поверхні γO_2 - 1, теж саме в суспензії ксилолу - 2 при 393 К.

Не дивлячись на великі відмінності в енергіях активації, різниця в константах не дуже велика. При об'єднанні одержаних результатів з результатами дослідження термолізу співполімерів ПМ в різних середовищах і на міжфазній поверхні Р-Р, Р-Т, які містяться в літературі, зроблений висновок про наявність компенсаційного ефекту.

Кут нахилу ізокінетичної залежності відповідає ізокінетичній температурі 415К. Але з залежностей побудованих в арреніусівських координатах та їх аналізу по методу Екснера впливає, що для всієї серії не може бути прийнята ізокінетична гіпотеза і дана серія повинна бути розбита на підгрупи. Перша підгрупа включає реакції термолізу ПМ, полі-ПМ та співполімерів ПМ; друга - термоліз співполімерів ПА-МА на поверхні γO_2 ; третя - реакції ініціювання співполімерами ПМ-МА, ПМ-МАК, ПМ-АК адсорбованими на поверхні γO_2 в різних умовах.

Таблиця 2.

Константи швидкості реакції термолізу ПМ-МА на поверхні TiO_2

Умови	$k \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$			
	Температура			
	373	383	393	403
ПМ-МА на поверх-				
ні TiO_2 *	4,5/4,5	13,4/6,5	22/7,5	30/9,0
те ж + ксилол	4,1	5,7	11,5	17,0
полі ПМ в розчині				
по літ.даних	0,04	0,15	0,5	1,6

*-в чисельнику k в початковий момент часу, в знаменнику - на стаціонарній ділянці (див.рис.8).

Таблиця 3.

Кінетичні параметри реакції ініціювання полімеризації стиролу ($T=363\text{K}$) полімерними ініціаторами, адсорбованими на поверхні діоксида титану

Полімерний ініціатор	Величина адсорбції $\Gamma, \text{мг/м}^2$	$k_1 \cdot 10^7, \text{с}^{-1}$	E_a Кдж/моль (363K)	$\ln K_0$
ПМ-МА	0,65	11	72	10,06
ПМ-МА	1,45	5,4	73	10,22
ПМ-АК	0,7	6,4	97	17,19
ПМ-МАК	0,5	8,3	103	20,14

Для всіх підгруп на підставі статистичного аналізу може бути прийнята ізокінетична гіпотеза. Причому, друга і третя підгрупи

мають однакову ізокінетичну температуру $\beta=373\pm 5\text{K}$. Розділення цих груп зумовлено тільки коефіцієнтом ефективності ініціювання. Для першої підгрупи $\beta=433\pm 5\text{K}$. Таким чином, досліджена система ділиться на дві групи: реакції в розчині та реакції на міжфазній поверхні. Таке розділення свідчить про те, що для кореляції реакції термолізу пероксидних фрагментів ІМ в розчині і на поверхні одного параметра недостатньо.

Наведені вище експериментальні дані свідчать про те, що адсорбція макромолекули приводить до змін реакційної здатності її функціональних груп. Адсорбовану на поверхні твердого тіла макромолекулу можна розглядати як послідовність зв'язаних з поверхнею сегментів, а також "петель" і "хвостів", експонованих в розчині. З цих уявлень випливає, що ступінь впливу поверхні твердого тіла не для всіх сегментів макромолекули однаковий і залежить (при умові ідеальної однорідності поверхні твердого тіла і полімерного ланцюгу) від відстані між функціональними групами та поверхнею твердого тіла. В реальних системах неоднорідність поверхні адсорбента і молекулярна неоднорідність полімеру зумовлюють залежність реакційної здатності функціональних груп макромолекули від багатьох факторів. Таким чином, можна стверджувати, що для адсорбованої на поверхні твердого тіла макромолекули існує функція розподілу по реакційній здатності функціональних груп. Для опису кінетики такого процесу необхідно, крім залежності константи швидкості реакції від температури, також знати щільність функції розподілу частинок за їх реакційною здатністю. Крім того, слід враховувати, що хімічний процес в загальному випадку приводить до порушення функції розподілу, якщо час релаксації по параметру, який визначає швидкість реакції, менший за характеристичний час хімічної реакції. В останньому випадку визначена експериментально ефективна константа швидкості реакції змінюється по ходу процесу. Процеси цього роду отримали в літературі такі назви, як "кінетика в умовах нееквівалентності реагуючих частинок" або "поліхроматична кінетика". На підставі вищезгаданого одержані експериментальні дані інтерпретовані таким чином.

Дані рис.8 свідчать про неекспоненціальний характер кінетики. Отже, у відсутності розчинника в системі характеристичний час процесу релаксації менший від характеристичного часу хімічної

реакції 1 відбувається "вигорання" найбільш реакційноздатної фракції сегментів. В обговорюваному експерименті на початку "вигорає" фракція "незв'язаних" з поверхнею сегментів, тому що процес протікає при температурі вище ізокінетичної. Цікаво відмітити, що при 373К (ізокінетична температура) кінетика не відчуває розподілу по реакційній здатності, що є доказом коректного визначення ізокінетичної температури. Константа швидкості реакції термолізу ланок ПМ в присутності розчинника при температурах вищих за ізокінетичну має проміжне значення між константами для попереднього випадку в початковий період та на стаціонарній ділянці (табл.2). Це зумовлено тим, що хімічний процес в цьому випадку не змінює по мірі протікання реакції розподілу сегментів по їх реакційній здатності. Таким чином, процеси релаксації в присутності розчинника протікають значно швидше.

Про цікавий факт свідчать результати експерименту, подані на рис.7. Не дивлячись на те, що процес протікає в присутності розчинника, ініціювання полімеризації супроводжується зміною розподілу сегментів по реакційній здатності. Отже, полімеризація, що відбувається у міжфазному шарі, супроводжується процесами, які приводять до "заморожування" конформації адсорбованої макромолекули.

Функція розподілу сегментів по їх реакційній здатності визначається конформацією адсорбованої макромолекули. Глибина протікання релаксаційного процесу визначається ступенем заповнення поверхні співполімером.

Прийемо деякі припущення, які дозволять максимально спростити кінетичну модель процесу ініційованої радикальної полімеризації адсорбованим на поверхні твердого тіла полімерним ініціатором. Припустимо, що поверхня твердого тіла впливає на реакційну здатність тільки тих функціональних груп, які безпосередньо з нею зв'язані. Доля таких груп ототожнюється з прийнятим в літературі поняттям частки зв'язаних сегментів (р). Тоді швидкість реакції ініціювання розглянемо як суму двох складових - швидкості ініціювання пероксидними групами, що входять до складу зв'язаних з поверхнею сегментів, та швидкості ініціювання пероксидними групами у складі "петель" та "хвостів":

$$W_i = k_i^c [I_c] + k_i^u [I_u]$$

або

$$W_i = (pk_i^c + (1-p)k_i^u)[I], \quad (6.1)$$

де: k_i^c і k_i^u константи швидкості реакції ініціювання відповідно зв'язаними і незв'язаними сегментами, $[I_c]$ і $[I_u]$ концентрації зв'язаних з поверхнею та незв'язаних сегментів, $[I]$ - концентрація ініціатора.

Подальше використання рівняння (6.1) залежить від того, які умови ми накладаємо на характер зміни величини p . Розглянемо два крайніх випадки:

1) час релаксації значно більший за характеристичний час хімічної реакції. В цьому випадку p змінюється з ходом реакції. При інтегруванні рівняння (6.1) одержимо такі вирази:

$$[I] = [I]_0 [p_0 \exp(-k_i^c t) + (1-p_0) \exp(-k_i^u t)] \quad (6.2)$$

$$p = \left[1 + \frac{1-p_0}{p_0} \exp(-(k_i^u - k_i^c)t) \right]^{-1} \quad (6.3)$$

2) час релаксації менший за характеристичний час хімічної реакції. Величина p не змінюється з часом. Рівняння (6.1) в інтегральній формі має вигляд:

$$[I] = [I]_0 \exp[-(pk_i^c + (1-p)k_i^u)t] \quad (6.4)$$

За допомогою ізокінетичного співвідношення одержані залежності між параметрами реакційної здатності адсорбованої макромолекули та адсорбційного шару:

$$k_i = C T \left[p \exp\left[-\frac{AE_a}{RT}\right] + (1-p) \exp\left[-\frac{AE_a}{RT}\right] \right], \quad (6.5)$$

де $A = (T - \beta) / \beta$, $C = \exp\left[\text{const} - \frac{RT + \Delta G^0}{R\beta}\right]$.

$$E_a = E_a^u + \frac{RT}{A} \ln \left[p \exp\left(\frac{A}{RT} (E_a^c - E_a^u)\right) + (1-p) \right] \quad (6.6)$$

Припустивши, що p не залежить від температури, чисельним методом були знайдені невідомі коефіцієнти в рівняннях (6.5) та (6.6), які задовільняють експериментальні залежності $\ln k_i$ від t .

при $\beta=373\text{K}$: $E_a^0=40\text{ КДж/моль}$, $E_a^1=125\text{ КДж/моль}$, $\rho=0,35$.

7. Реакція обриву ланцюга

Досліджені три варіанти реалізації реакції обриву ланцюга: 1) між "незв'язаними" макрорадикалами; 2) між "зв'язаними" (імобілізованими на поверхні твердого тіла) та "незв'язаними" макрорадикалами; 3) між "зв'язаними" макрорадикалами.

Показано, що для другого випадку характерним є протікання реакції обриву по механізму, аналогічному полімеризації в розчині. Але при ініціюванні в міжфазному шарі через низьку дифузійну рухомість макрорадикалів відбувається локалізація полімеризації в шарі товщиною 0,1-1 мкм. Це обумовлює макрокінетичний ефект: при однакових швидкостях ініціювання в системі, швидкість полімеризації для наповненого полімеризата нижча, ніж для ненаповненого. Зрозуміло, що ефект проявляється тільки при здійсненні квадратичного закону для реакції обриву ланцюга.

Особливості обриву між "незв'язаними" радикалами в наповненій системі спостерігаються в наповненій системі у випадку "заморожування" радикалів у структурних елементах системи, якими можуть виступати, наприклад, пори в частинках наповнювача чи порожнини, що утворені частинками наповнювача в агрегаті. При цьому для макрокінетики характерне різке прискорення полімеризації з наступним нівелюванням ефекту після заповнення пор полімером. Це явище продемонстровано на прикладі полімеризації у присутності сілікагелю та аеросилу.

Обрив між "зв'язаними" макрорадикалами малоймовірний. Аналіз експериментальних даних показав, що найбільш ймовірним є обрив шляхом передачі ланцюга на мономер або розчинник з утворенням "незв'язаних" макрорадикалів.

8. Загальні залежності та напрямки практичного використання

Кількість прищепленого до поверхні твердого тіла полімеру (при відсутності гелю-ефекту) як правило не перевищує 20-30 мг/м². Швидкість накопичення прищепленого полімеру на порядок нижча швидкості полімеризації в об'ємі і зменшується з заповненням

поверхні, але не стає рівною нулю навіть при високих ступенях заповнення, мабуть, за рахунок реакцій передачі лануку на полімер. Модифікація поверхні співполімерами ПМ значно прискорює процес утворення прищепленого полімеру. Зміна таких факторів, як природа мономеру, концентрація дисперсної фази, наявність в розчині додаткового ініціатору приводять до зміни швидкості прищеплення та граничної кількості прищепленого полімеру в 1,5-2 рази.

При дослідженні прищепленої полімеризації на дисперсних наповнювачах виявлений ефект полімеризаційного диспергування - руйнування агрегатів дисперсного матеріалу в процесі прищепленої полімеризації на поверхні. Експериментально цей ефект проявляється в постійно зростаючій дисперсності матеріалу з ходом полімеризації та в зміні характеру функції розподілу частинок за розмірами. В процесі полімеризації крива розподілу звужується, піки агрегатів зникають аж до їх повного зникнення. Уявний механізм цього явища полягає в тому, що мономер проходить в пори агрегатів частинок, полімеризація мономеру в порах приводить до накопичення енергії відштовхування між полімерними клубками і при досягненні певної конверсії мономера в порах, полімер, що утворився, розриває їх стінки, руйнуючи агрегат. Таким чином, хімічна енергія переходить в механічну.

Інтенсивність процесу полімеризаційного диспергування охарактеризована в роботі константою швидкості цього процесу з розмірністю константи швидкості псевдохімічної реакції першого порядку. Показано, що залежність константи швидкості диспергування від концентрації мономеру та ініціатору має екстремальний характер, а ефективна енергія активації процесу диспергування (78 КДж/моль) близька до величини ефективною енергії активації полімеризації (73 КДж/моль).

Будову плівок прищепленого полімеру досліджено методами електронної мікроскопії та контактного кута змочування. Встановлено, що в процесі прищепленої полімеризації на поверхні твердого тіла утворюються рівномірні, щиті пористі полімерні плівки впорядкованої структури товщиною порядку 0,1 мкм. Середня густина плівки 0,3 г/см³. При тривалому проведенні процесу прищепленої полімеризації, полімерна плівка, що утворюється, повністю екранує поверхню твердого тіла.

На підставі проведених досліджень сформульована загальна

концепція полімеризаційного методу модифікації поверхні твердого тіла, яка полягає в використанні універсального полімерного модифікатора для функціоналізації поверхні твердого тіла за рахунок утворення лабільних, здатних до самовідновлення зв'язків з поверхнею. Такий адсорбційний модифікатор витісняє домішки з поверхні. Для його синтезу використовується принцип розумної достатності молекулярної ваги, щоб забезпечити, з одного боку, необхідний рівень міцності зв'язку з твердою поверхнею і, з другого, проникнення макромолекул модифікатора в агрегати частинок. На другому етапі використовується принцип самодиспергування агрегатів в процесі прищепленої полімеризації.

В роботі приведені декілька прикладів рішення практичних задач модифікації поверхні різноманітних матеріалів.

ВИСНОВКИ

1. На базі експериментальних досліджень встановлені основні кількісні залежності радикальної полімеризації на міжфазній поверхні рідина-тверде тіло і розроблені кінетичні моделі, що пов'язують параметри полімерного адсорбційного шару, особливості масопереносу в системі та реакційну здатність поверхні твердого тіла і адсорбованої макромолекули.

2. Адсорбція полімерів на поверхні дисперсних адсорбентів ускладнюється процесом агрегації частинок наповнювача з утворенням пор, недоступних для макромолекул. Це явище може бути кількісно охарактеризовано на базі експериментальних ізотерм з екстремумом. Для характеристики дисперсного адсорбента слід використовувати такі параметри, як ефективна поверхня, фрактальна розмірність поверхні, об'єм недоступних пор.

3. Явище фізичної адсорбції полімерів лежить в основі ефективного та універсального способу функціоналізації поверхні твердого тіла (імобілізації функціональних груп необхідної будови). За допомогою полімерного носія можливо імобілізувати на поверхні твердого тіла карбоксильні, гідроксильні, ангідридні, вінільні, фенільні, пероксидні групи, стабільні радикали і т.п.

4. Більшість неорганічних матеріалів є гетерогенними інгібіторами радикальної полімеризації (обрив ланцюгу відбувається в результаті взаємодії макрорадикала з реакційним центром на

поверхні твердого тіла). Одним із способів екранування інгібуєчої поверхні є адсорбція полімеру більш активного (в порівнянні до синтезованого). Проста кінетична модель показує, що біля інгібуєчої поверхні формується шар товщиною 1-100 мкм, в якому полімеризація повністю інгібована обривом на стінці. Гетерогенно-інгібований процес характеризується такими параметрами, як товщина інгібованого шару та поверхнева концентрація інгібуєчих центрів.

5. Кінетика гетерогенно-інгібованої полімеризації лежить в основі кінетичного методу зондування поверхні твердого тіла і вивчення будови адсорбційних шарів полімерів. За допомогою кінетичного методу виявлені конформаційні переходи адсорбованої макромолекули в залежності від ступеню заповнення поверхні.

6. Кінетика хімічних реакцій з участю сегментів адсорбованої макромолекули відноситься до так званої поліхроматичної кінетики. Для опису цього процесу крім параметру реакційної здатності необхідно знати щільність відповідної функції розподілу сегментів по їх реакційній здатності, а також інтенсивність протікання процесів релаксації. В присутності розчинника час релаксації значно менший, ніж характеристичний час досліджуваної реакції термолізу пероксидних фрагментів, і в експерименті спостерігається середнє значення константи швидкості реакції. У відсутності розчинника релаксаційний процес протікає значно повільніше, функція розподілу не встигає відновитися і в експерименті спостерігається неекспоненційна (в часі) кінетика.

7. Для температурної залежності реакційної здатності адсорбованої макромолекули характерна неарреніусівська кінетика та наявність компенсаційного ефекту з ізокінетичною температурою 373К. Ізокінетична гіпотеза прийнята на підставі статистичного аналізу по методу Екснера.

8. Реакція обриву кінетичного ланцюгу для полімеризації в системі рідина-тверде тіло в присутності тільки "незв'язаних" макрорадикалів протікає по класичному квадратичному закону, при утворенні тільки "зв'язаних" - шляхом передачі ланцюгу на мономер. Наявність пор в твердому тілі проявляється в ефекті прискорення полімеризації в результаті "заморожування" макрорадикалів в порах.

9. Всі особливості радикальної полімеризації, що спостерігаються експериментально, задовільно можна модельвати

системою двох реакторів. В одному з них реакція протікає по класичних законах полімеризації в масі, а в другому - ускладнюється впливом поверхні твердого тіла. Розмір другого реактору обумовлений довжиною дифузійного пробігу макрорадикалу за час його життя.

10. Ефективність ініціювання іммобілізованим ініціатором дуже низька. Ефективність ініціювання "зв'язаними" радикалами на порядок менша, ніж "незв'язаними".

11. В результаті прищепленої полімеризації на поверхні твердого тіла формується рівномірна пориста полімерна плівка з впорядкованою структурою та товщиною порядку 0,1 мкм.

12. Процес прищепленої полімеризації супроводжується ефектом полімеризаційного диспергування - руйнування агрегатів частинок наповнювача за рахунок полімеризації в порах. Цей ефект дає підстави допускати, що полімеризаційний метод є найбільш ефективним методом інкапсулювання.

Основні результати дисертації викладені в наступних роботах:

1. Количественное определение ди-трет-алкилпероксидных групп в пероксидных полимерах. / Минько С.С., Шевчук С.В., Губарь С.П. // Заводская лаборатория. - 1987. - N I. - С.20-21.
2. Модификация поверхности дисперсных минеральных наполнителей полимерными инициаторами. / Кучер Р.В., Минько С.С., Лузинов И.А. и др. // Докл. АН УССР. - 1987. - сер. Б N 12. - С.48-50.
3. Закономерности адсорбции полипероксидного инициатора на поверхности кварцевого порошка. / Минько С.С., Кучер Р.В., Лузинов И.А. и др. // Укр. хим. журнал. - 1988. - Т.54. N 6. - С.649-651.
4. Особенности адсорбции полимеров на высокодисперсных адсорбентах. / Кучер Р.В., Минько С.С., Голятий Д., Лузинов И.А. // Докл. АН СССР. - 1989. - Т.307 N 4. - С.894-898.
5. Особенности адсорбции полимерного инициатора на поверхности оксидов кремния и цинка. / Минько С.С., Кучер Р.В., Лузинов И.А. и др. // Коллоидн. журнал. - 1989. - Т.51 N 4. - С.701-706.
6. Об ингибировании радикальной полимеризации дисперсными минеральными наполнителями. / Кучер Р.В., Минько С.С., Лузинов И.А., Федорова Е.В. // Докл. АН УССР, сер. Б. - 1989. - N I. - С.44 - 47

7. Изменение диспергируемости наполнителя в процессе полимеризации на его поверхности. / Кучер Р.В., Минько С.С., Мусий Р.Л., Лузинов И.А.//Докл. АН УССР.сер.Б-1989.-N 6 . С.54-58.
8. О термоллизе иммобилизованных в поверхностных слоях инициаторов./Кучер Р.В., Минько С.С., Лузинов И.А.и др.//Докл.АН СССР.-1989.-Т.307.N 3.-С.640-644.
9. Особенности радикальной полимеризации в присутствии твердофазных ингибиторов./ Кучер Р.В., Минько С.С., Смирнов Б.Р., Лузинов И.А.//Докл.АН СССР.-1990.-Т.311. N 1.-С.136-138.
10. Минько С.С., Лузинов И.А., Смирнов Б.Р. Об эффекте ускорения радикальной полимеризации в присутствии пористых наполнителей.//Высокомолекул. соедин..- 1990.- Т.32Б. N 10.- С.750-753.
11. Адсорбционные слои и пленки реакционноспособных полимерных ПАВ на поверхности твердого тела./Минько С.С., Кучер Р.В., Голият И.Ю., Лузинов И.А. / В кн. Успехи коллоидной химии.- Л.:Химия, 1991.-С.199-209.
12. Минько С.С., Кучер Р.В., Мусий Р.Л. Регулирование степени дисперсности наполнителя при его активации полимерным инициатором./Укр.химич.ж..-1991.-Т. 57 N 5.-С.550-553.
13. Кинетика радикальной полимеризации в присутствии твердофазного ингибитора./ Минько С.С., Кучер Р.В., Лузинов И.А., Смирнов Б.Р.//Высокомолекул.соедин..-1991.-Т.33А, N 1.-С.87 - 93.
14. Эффект ускорения радикальной полимеризации в присутствии гетерогенного ингибитора./Минько С.С., Лузинов И.А., Смирнов Б.Р., Кучер Р.В. // Докл.АН СССР.- 1992.- Т.322. N 3.- С.553-556.
15. А.с. 1165982 (СССР). Способ количественного определения ди-трет-алкилпероксидных групп в пероксидных олигомерах и сополимерах./ Минько С.С., Шевчук С.В., Воронов С.А. и др. Бюлл.изобр.25, 1985.
16. А.с. 1370127 (СССР). Композиция для гидроизоляции и герметизации./ Кучер Р.В., Минько С.С., Карапузов Е.К. и др. Бвл.изобр.1988, N 4.
17. А.с. 1691369 (СССР). Способ привитой полимеризации./Кучер

- Р.В., Минько С.С., Федорова Е.В. и др. Бил.изобр.1991, N 42.
18. А.с. I545583 (СССР). Теплопроводная композиция./ Форнсь О.В., Британ М.Н., Минько С.С. и др.
 19. Положительное решение по заявке N 4735255/23 (СССР). Полимерный композиционный материал./ Головкин Г.Н., Тростянская Е.Б., Минько С.С. и др.
 20. Положительное решение по заявке N 4759551/05 (СССР). полимерный композиционный материал./ Головкин Г.Н., Тростянская Е.Б., Минько С.С. и др.
 21. Положительное решение по заявке N 4721139/05 .Способ получения модифицированного минерального наполнителя./ Кучер Р.В., Минько С.С., Лузинов И.А. и др.
 22. Положительное решение по заявке N 4692255/26 .Способ получения модифицированного минерального наполнителя./ Кучер Р.В., Минько С.С., Лузинов И.А. и др.
 23. Положительное решение по заявке N 4723725/05 .Способ получения модифицированного неорганического дисперсного материала./ Кучер Р.В., Минько С.С., Лузинов И.А. и др.
 24. А.с. N I752740 AI .Способ получения модифицированного наполнителя./ Кучер Р.В., Минько С.С., Воронов С.А. и др.
 25. The reactivity of peroxide groups in polymer adsorption layers./MinkoS.S., Tokarev V.S., Kutcher R.V., Voronov S.A., Louzinov I.A./ IUPAC Symp. on Macromolecules.-German, Merzeburg, 1987.
 26. Immobilization of the peroxide groups on the solid surface by the polymer carriers./Minko S.S., Kutcher R.V., Goliyat I.Y., Luzinov I.A. / X Annivers.simp.Polymer 89.-Varna. -1989.-P.186.
 27. Minko S.S., Goliyat I.Y., Louzinov I.A. The adsorption-desorption processes in the systems: polymer solution-solid surface. 33 IUPAC Symp.on Macromolec., Monreal, 1990.
 28. The radical polymerization in the presence of solid inhibitors./Minko S.S., Luzinov I.A., Smirnov B.R.,PhydorovaO.V. // 33 IUPAC Symp.on Macromolecules, Montreal.-1990, p.240.
 29. Minko S.S., Louzinov I.A., Kutcher R.V. Correlation analysis in the investigation of reactivities of the peroxides immobilized on the solid surface/ Chechoslovacian conf.Chemometric 2.-Brno,1990.-P.143.

30. Modification of the fullers surface for the polymer composites./ Ghuk A., Lyapunov A., Minko S., Louzinov I.// Proceedings of the 3rd Japan-USSR Symp. on adv.composite mater.-Moscow, 1991.-P.225.
31. Reactivity of the adsorbed macromolecules./ Minko S.S., Louzinov I.A., Musiy R.Y., Voronov A.S.// Abstracts of Ukrainian-French Symp."Condensed Matter:Science&Industry", Lviv, 1993.-P.98.
32. Grafting copolymerization on the solid surface./ Minko S.S., Louzinov I.A., Voronov A.S., Musiy R.Y., Zhuk A.V.// Abstracts of Ukrainian-French Symp."Condensed Matter: Science & Industry", Lviv, 1993.-P.99.
33. Влияние адсорбционных слоев на иницирующую активность гетерофункциональных полипероксидов/ Токарев В.С., Рябова О.Я., Воронов С.А., Минько С.С., Кучер Р.В. / Тез.докл. Всесоюзной конференции по химии органических пероксидов.- Ленинград, 1985.-С.122.
34. Влияние поверхности раздела фаз на процессы радикалообразования в окислительных процессах./ Кучер Р.В., Рябова О.Я., Токарев В.С., Минько С.С. /Тез.докл. 6 Всесоюзной конференции по окислению органических соединений в жидкой фазе.-Львов, 1986.
35. Особенности радикалообразования гетерофункциональными полипероксидами, иммобилизованными в адсорбционных слоях полимеризующихся систем./Токарев В.С., Минько С.С., Рябова О.Я. и др. / Тез.докл. Всесоюзного совещания "Кинетика радикальных реакций в жидкой фазе".-Горький, 1987.-С.117.
36. Конструирование полимерных композиционных материалов с применением реакционноспособных ПАВ/Кучер Р.В., Ластухин Ю.А., Лузинов И.А., Голят И.В./ Тезисы докл.научно-техн. конф.- "Механо-химия межфазных явлений в композиционных материалах" .-Львов,1987.-С.8.
37. Кучер Р.В., Минько С.С. Полимеризация на твердой поверхности и получение дисперсонаполненных композиционных материалов./ Тезисы докл. 6 Респ.конф. по высокомолек. соедин.-Киев, 1988.-С.85-87.
38. Минько С.С., Лузинов И.А., Гафийчук Г.В. Кинетические

- закономерности полимеризации инициированной с поверхности твердого тела./ Тез.докл. 6 Республиканской конференции по высокомолекулярным соединениям.-Киев, 1988-с.69.
39. Модификация поверхности дисперсных минеральных наполнителей полимерными инициаторами./ Тезисы докл. 6 Республ. конф. по высокомолек.соедин.-Киев.-1988.-С.97.
40. Кучер Р.В., Минько С.С., Лузинов И.А. О компенсационном эффекте при инициировании гетерогенной радикальной полимеризации иммобилизованными в поверхностных слоях инициаторами/ Тез.докл. Всесоюзной конференции по радикальной полимеризации.-Горький, 1989.- С.85.
41. Модификация поверхности наполнителей функциональными полимерами - перспективное направление в получении композиционных материалов./ Кучер Р.В., Минько С.С., Лузинов И.А. и др.// Сб.м-лов I4 Менделеевского съезда. Алма-Ата, 1989 г.
42. Эффект кинетической неэквивалентности при термоллизе адсорбированных полимерных пероксидов./Минько С.С., Лузинов И.А., Федорова Е.В. и др./ Тез.докл. 9 Всесоюзной конференции по химии органических и элементарорганических пероксидов.- Горький, 1990.
43. Особенности радикальной полимеризации наполненных мономеров в присутствии классических, полимерных и гетерогенных ингибиторов./Минько С.С., Федорова Е.В., Сидоренко А.А., Лузинов И.А. //Тезисы докл. 7 Респ.конф.по высокомолекулярным соединениям.-Рубежное.-1991.-С.151-152.
44. Кучер Р.В., Минько С.С. Влияние полимеризационно модифицированных наполнителей на свойства полимерных композитов./Тезисы докл. 7 Респ. конф. по высокомолекул. соедин.-Рубежное, 1991.-С.151-152.
45. Минько С.С., Голят И.Ю., Мусий Р.И. Полимеризационное инкапсулирование дисперсных материалов./ Тезисы докл. 7 Респ. конф. по высокомолекул. соедин.- Рубежное, 1991.- С.151-152.

Підп. до друку 14.04.93 . Формат 60x84¹/16.
Папір друк. № 2, Друк. офс. Умовн. друк. арк. 2
Умовн. фарб.-відб. 2 . Обл.-вид. арк. 1,86
Тираж 100 прим. Зам. 75 . Безплатно

ЛПІ 290646 Львів-13, Ст. Бандери, 12

Дільниця оперативного друку ЛПІ
Львів, вул. Городоцька, 296

11611052

AB 27.380

AB 27.380